

## JP11005933

Publication Title:

BLACK PIGMENT INK AND PRODUCTION THEREOF

Abstract:

Abstract of JP11005933

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a black pigment ink excellent in setting quality and storage stability by incorporating a neutral or basic carbon black having a specified volatile content and a specific surface area, an amphiphatic compd. of which the hydrophilic part is polyethylene oxide and the hydrophobic part is an alkyl group, an anionic dispersant, an acetylenic glycol, and water into the same. SOLUTION: A neutral or basic carbon black having a volatile content of 4% or lower and a specific surface area of 100-400 m<sup>2</sup>/g and pref. being ultrafine particles with an average particle size of 100 nm or lower, an amphiphatic compd. of which the hydrophilic part is polyethylene oxide and the hydrophobic part is an alkyl group and/or an arom. ring and which pref. contains 80-97 wt.% polyethylene oxide part and pef. has a mol.wt. of 1,500-5,000, an anionic dispersant pref. being a copolymer comprising units having anionic functional groups and units having arom. rings and/or alkyl groups, an acetylenic glycol, and water are incorporated. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5933

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-160953

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月18日

(71) 出願人 000003810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 桜井 友一

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 川津 幸恵

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉浦 康昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色顔料インクおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 印字品質に優れ、保存安定性に優れるインク  
ジェット記録用黒色インクを提供する。

【解決手段】 揮発分が4%以下でかつ比表面積が10  
0~400m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラッ  
ク、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分  
がアルキル基および/または芳香環である両親媒性化合  
物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコール、水  
とを含ませる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 揮発分が4%以下でかつ比表面積が100～400m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラック、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコール、水を含むことを特徴とする黒色顔料インク。

【請求項2】 該カーボンブラックが平均粒子径100nm以下の超微粒子であることを特徴とする請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項3】 該両親媒性化合物がポリエチレンオキサイドを80～97wt%含むことを特徴とする請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項4】 該両親媒性化合物の分子量が1500～5000であることを特徴とする請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項5】 該両親媒性化合物の疎水部分がアルキルフェニル基であることを特徴とする請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項6】 該アニオン性分散剤が、少なくとも、アニオン性の官能基を含むユニットと芳香環および／またはアルキル基を含むユニットとを含む共重合体であることを特徴とする請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項7】 エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒と、炭素数が4～6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合した水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールを含むことを特徴とする請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項8】 印字ヘッドからインク液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式に用いられる請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項9】 該黒色顔料インクが25℃において10cP以下の粘度を有する請求項1記載の黒色顔料インク。

【請求項10】 揮発分が4%以下でかつ比表面積が100～400m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラック、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコール、水との存在下で、0.01～1.0mmの粒子径のセラミックビーズで分散することを特徴とする黒色顔料インクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒色顔料インク、特に印字ヘッドからインク液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式に適したインクに関し、さらに詳しくは印字品質および保存安定性などに優れた黒色顔料インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のインクジェット記録では、各種染料を水あるいは水と有機溶媒の混合溶媒などに溶解させた染料インクが用いられてきた。

【0003】しかし、染料インクには、にじみが多く印字品質に劣る、耐光性、耐水性に劣るなどの欠点がある。

【0004】そこで、にじみが少なく印字品質に優れ、耐光性、耐水性にも優れる顔料インクの検討が行われるようになってきた。特に、文章で使用される黒色インクに関して、顔料化の要望が高い。黒色顔料としては、一般的にカーボンブラックが検討されている。

【0005】例えば、特開平4-110363に、カーボンブラックをスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体で分散した水性顔料インクが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、顔料インクにはインク中の顔料粒子の分散性や保存安定性等の問題があり、完全に解決している訳ではない。

【0007】本発明の目的は、インクジェット記録に用いる黒色顔料インクにおいて、印字品質に優れ、なおかつ保存安定性にも優れた黒色顔料インクを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の黒色顔料インクは、揮発分が4%以下でかつ比表面積が100～400m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラック、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコール、水を含む溶液であることを特徴とする黒色顔料インクである。

【0009】我々が鋭意検討した結果、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物とアニオン性分散剤とアセチレニックグリコールの組み合わせにより、カーボンブラックの分散性を向上し、カーボンブラック粒子の分散安定性の高いインクにすることができ、しかもいったん沈降した顔料を容易に再分散させることを見いだした。従ってカーボンブラックを低粘度で均一に分散させることが可能になり、印字品質に優れ、いったん沈降した顔料を容易に再分散させることができる。

【0010】カーボンブラックの表面には、カーボンブラックの種類に拘わらず芳香環等の疎水基が存在する。カーボンブラック表面の疎水基に対し、両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコールがどのような影響を及ぼすかメカニズムはよくわからないが、以下に示すように推定される。両親媒性化合物については、アルキル基および／または芳香環がカーボンブラック表面の疎水基に吸着した状態になって、ポリエチレンオキサイドが立体反発力によりカーボンブラック同

士の凝集力を低下させている。アニオン性分散剤については、芳香環および／またはアルキル基を含むユニットがカーボンブラック表面の疎水基に吸着した状態になって、アニオン性の官能基を含むユニットに起因する静電反発力によりカーボンブラック同士の凝集力を低下させている。アセチレニックグリコールについては、直接的にカーボンブラックの分散を向上させるのではなく、両親媒性化合物およびアニオン性分散剤の分散能を補助する役割を果たしている。

【0011】また、我々が鋭意検討したところによれば、カーボンブラックの種類により、高温保存性試験の結果が著しく異なることがわかった。特に揮発分が多いカーボンブラックは、高温保存しているとカーボンブラック粒子同士の凝集により、印字ヘッドの目詰まり等の問題が生じる。揮発分にはカルボン酸等の極性基が多く含まれるが、本発明の両親媒性化合物は、上記カルボン酸等の極性基には吸着せず、カーボンブラック表面の疎水基に吸着する。揮発分が多くなると、本発明の黒色顔料インクの長期保存中に、この極性基が直接あるいは溶媒等を介在してカーボンブラック粒子同士の凝集が起こり、印字ヘッド等での目詰まりが起きやすくなり、印字品質も不十分になる。よって上記の理由により、本発明に用いるカーボンブラックの揮発分は4%以下に抑える必要がある。カーボンブラックの揮発分が4%以下であれば、インクの保存安定性を満足させることができる。

【0012】また、カーボンブラックの比表面積は100～400m<sup>2</sup>/gの範囲で、かつ中性または塩基性カーボンブラックにしておけば、インクの粘度も高くなく、インクの保存安定性を高めることができる。

【0013】本発明のカーボンブラックの使用量は、全インク組成物に対して0.1～20重量%、好ましくは1.0～10重量%である。この範囲内にしておけば、インクとしての色調および光学濃度を満足し、また、顔料インクの粘度および保存安定性を満足させることができる。

【0014】本発明の黒色顔料インク中のカーボンブラックの粒子径は100nm以下であればよい。これを超えるとインクの長期保存中にカーボンブラック粒子の沈殿物が生じることがある。

【0015】本発明の両親媒性化合物は、分子量1500～5000が好ましい。この範囲であれば、顔料インク中の顔料粒子の分散および分散安定性を高くすることができる。また、本発明の分散剤中のポリエチレンオキサイドの割合は、全量の80～97重量%、好ましくは85～95重量%である。この範囲にあれば、カーボンブラック同士の凝集力を低下させ、インクの保存安定性を満足させることができる。

【0016】また、本発明の両親媒性化合物の中で、疎水部分がアルキルフェニル基である両親媒性化合物がカーボンブラック粒子の分散性向上に有効である。カーボ

ンブラックは製法にかかわらずに表面にフェニル基やナフチル基等の芳香環を有する。このためアルキルフェニル基がカーボンブラック表面の芳香環とより強く吸着し、一層効果的にカーボンブラック粒子を分散させることが可能となる。

【0017】また、本発明の両親媒性化合物の添加量は、全インク組成物に対して0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%であり、この範囲内にしておけば、カーボンブラック粒子の分散性とインクの保存安定性を高めることができる。

【0018】本発明のアニオン性分散剤は、少なくとも、アニオン性の官能基を含むユニットと芳香環および／またはアルキル基を含むユニットとを含む共重合体であることが好ましい。

【0019】本発明のアニオン性分散剤のアニオン性の官能基としては、例えばカルボキシル基、スルホン基、燐酸基などが挙げられる。これらの官能基はナトリウム等の金属塩やアンモニウム塩として存在してもよい。

【0020】本発明のアニオン性分散剤の分子量は、特に限定されないが、1000～30000であることがより好ましい。これは静電反発力によりカーボンブラック同士の凝集力を低下させ、一方で複数のカーボンブラック粒子に吸着して凝集した粗大粒子を形成しないようにするためである。

【0021】本発明のアニオン性分散剤の添加量は、全インク組成物に対して0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%であり、この範囲内にしておけば、インクの保存安定性を高め、インクの粘度を低下させることが出来る。

【0022】本発明のカーボンブラックと、両親媒性化合物とアニオン性分散剤の合計との重量比が1：2～3：1であることが好ましい。これは優れた印字品質を得るためである。

【0023】また、アセチレニックグリコールの使用量は、全インク組成物に対して、0.01重量%～3重量%好ましくは0.05重量%～1重量%であり、この範囲にしておけば、カーボンブラック粒子の分散性と保存安定性を高めることができる。

【0024】本発明の黒色顔料インクは、揮発分が4%以下でかつ比表面積が100～400m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラック、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコールおよび水以外に、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中からなる群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒と、炭素数が4～6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合した水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールを含むことにより、印字ヘッドの目詰まり特性を一層向上させることが可能となる。

【0025】本発明の水溶性有機溶媒は、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種であればよい。

【0026】本発明の水溶性化合物は、炭素数が4~6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合したものであれば1種類あるいは2種類以上の混合物でよい。例えば、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール等が挙げられる。

【0027】本発明のポリエチレングリコールの分子量は200~2000の範囲にあるのが好ましい。これはノズル目詰まりを防ぎ、インクの粘度を高くしないようにするためである。

【0028】本発明の水溶性有機溶媒と、水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールの合計の含有量が8~25重量%であることが好ましい。これはノズル目詰まりを防ぎ、乾燥時間を遅くすることなく、優れた印字品質を達成するためである。

【0029】本発明の水溶性有機溶媒と、水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールと組成比が重量比で2:1~1:5の範囲であることが好ましい。これはノズル目詰まりを防ぎ、乾燥時間を遅くすることなく、優れた印字品質を達成するためである。

【0030】本発明の両親媒性化合物とアニオン性分散剤との合計と、水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールとの重量比が1:5~1:1の範囲にあることが好ましい。これはノズル目詰まりを起こさないようにするためである。

【0031】黒色顔料インクは、少なくとも揮発分が4%以下でかつ比表面積が100~400 m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラック、親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および/または芳香環である両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコール、水を含む混合液を分散し、あるいはエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒と、炭素数が4~6の炭化水素に2または3個の水酸基が結合した水溶性化合物あるいはポリエチレングリコールを加えて分散してもよい。必要に応じて各種添加剤を加えて、インク化を行う。また、顔料濃度の高い分散体をまず作製し、これに溶媒、各種添加剤などを加えて希釈し、インク化して使用する事も可能である。

【0032】本発明では溶媒として、水とエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンの中から群より選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒の混合溶媒が用いられる。これ以外の有機溶媒を混合しても何等問題はない。例えば、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジアセトンアルコール、グリセリンモノアリルエーテル、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、β-ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペンタエリスリトール、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノール、1-ブタノール、2, 5-ヘキサジオール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等が挙げられる。

【0033】本発明で得られた黒色顔料インクの表面張力は、20~70 dyne/cmの表面張力が好ましい。また、25℃において10 cP以下の粘度、さらには5 cP以下の粘度が好ましい。通常溶媒として水を使用するため、インクの粘度は1 cP以上となる。上記の表面張力および粘度を有することにより、本発明で得られた黒色顔

料インクはインクジェットプリンタによる安定な印字が可能となる。

【0034】本発明の黒色顔料インクを製造する分散機としては、一般に使用される分散機なら如何なるものでも良いが、例えば、ロールミル、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミル等の容器駆動媒体ミル、サンドミル等の高速回転ミルあるいは攪拌槽型ミル等の媒体攪拌ミルが挙げられる。具体的黒色顔料インクの製造方法としては、0.01~1.0mmの粒子径のセラミックビーズを用いて遊星ボールミルあるいはサンドミルでインクを分散する方法がある。この場合に、遊星ボールミルでは加速度5~50G、サンドミルではセラミックビーズの充填率50~90%で周速5~20m/sで行うと好ましい。

【0035】本発明ではまた、界面活性剤、印字ヘッドの目詰まり防止剤、インクの消泡剤、乾燥防止剤、殺菌

カーボンブラック

(デグサ製 Printex 75、揮発分: 1.2%、比表面積: 150m<sup>2</sup>/g)

両親媒性化合物

(三洋化成製 ノニポール400)

アニオン性分散剤

(ジョンソンポリマー製 Joncryl 62 分子量8500)

アセチレニックグリコール

イオン交換水

14重量部

6重量部

2重量部

1重量部

77重量部

この分散液35重量部を攪拌しながら、ジエチレングリコール8重量部、1,5-ペンタンジオール7重量部およびイオン交換水52重量部を30分間かけて滴下してインクを得た。カーボンブラックの揮発分は、カーボンブラックを950℃、7分間加熱した前後の重量差から求めた。また、比表面積は、窒素吸着を利用したBET法によって測定した。

【0040】(実施例2) 実施例1の分散液を35重量部を攪拌しながら、ジエチレングリコール8重量部、ポリエチレングリコール(分子量: 300)6重量部およびイオン交換水53重量部を30分間かけて滴下してインクを得た。

【0041】(実施例3) 実施例1のカーボンブラックをデグサ製 Printex 85(揮発分: 1.0%、比表面積: 200m<sup>2</sup>/g)、両親媒性化合物を三洋化成製ノニポール700、アニオン性分散剤をジョンソンポリマー製 Joncryl 61 J(分子量12000)に変更した以外は実施例1と同様にしてインクを得た。

【0042】(比較例1) 実施例1のカーボンブラックをデグサ製 Special Black 4A(揮発分: 14%、比表面積: 180m<sup>2</sup>/g)に変更した以外は実施例1と同様にしてインクを得た。

【0043】(比較例2) 実施例1の両親媒性化合物とアニオン性分散剤に替えて、スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体(酸価60 重量平均分子量13000)8重量部を用いた以外は実施例1と同様にし

剤、保湿剤、pH調整剤、印字への耐水性付与剤などのインクジェットプリンタ用インクで従来から用いられている各種添加剤を併用することが可能である。

【0036】本発明のインクは、また、インクジェットプリンタのインクとしてだけでなく、一般の水性印刷インクや塗料として利用することが可能である。さらには、本発明の製造方法で得られる黒色顔料は、水系溶媒を置換することによって非水系のインクや塗料として用いることも可能である。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、具体的な実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

【0038】(実施例1) 以下の組成を、粒径0.3mmのジルコニアビーズを使ってサンドミルで4時間分散して分散液を得る。

【0039】

てインクを得た。

【0044】以上、実施例、比較例で得られたインク中の顔料の粒径、インクの保存安定性、ヘッド目詰まりの有無、印字の品質および粘度を図1に示す。

【0045】この図表で、顔料粒径は走査型電子顕微鏡(日立製 S-4000)で評価しており、保存安定性は、インクを70℃、7日間放置した後、粘度が放置前の1.5倍以上のものを×とし、粘度が放置前の1.1~1.5倍のものを△とし、それ以外は○とした。再分散性は、遠心機で10000G、3時間遠心処理し、強制的に沈降させた顔料で評価し、○は顔料が容易に再分散することを、△は再分散が困難な場合を示している。粘度は粘度計(東機産業製 R100型)を用いて25℃で測定した。ヘッド目詰まりは、一定量の文字を印字後、キャッピングなどをしない状態で50℃、7日間放置した後ノズル目詰まりの回復のためのクリーニング操作を行い、何回の操作回数で正常な印字が可能かを判定した。1~5回のクリーニング操作で正常な印字ができた場合を○とし、6~10回のクリーニング操作で正常な印字ができた場合を△、11回以上のクリーニング操作で正常な印字ができた場合を×で表している。印字品質は、インクジェットプリンタで普通紙上に印字した記録パターンをマクベスポートブル濃度計(サカタインクス製 RD-12000)を用いて光学密度を測定した。

【0046】

【発明の効果】図1から明らかなように、本発明による黒色顔料インクは、揮発分が4%以下でかつ比表面積が100～400m<sup>2</sup>/gの中性または塩基性カーボンブラックが親水性部分がポリエチレンオキサイドで疎水性部分がアルキル基および／または芳香環である両親媒性化合物、アニオン性分散剤、アセチレニックグリコールに

より分散されているため、印字品質に優れ、保存安定性に優れている。

【図面の簡単な説明】

実施例、比較例で得られたインク中の顔料の粒径、インクの、保存安定性、ヘッド目詰まりの有無、印字の品質および粘度を示した図表である。

【図1】

	粒径(nm)	保存安定性	再分散性	粘度(cps)	目詰まり	印字品質
実施例1	24	○	○	1.6	○	1.4
実施例2	24	○	○	1.8	○	1.4
実施例3	28	○	○	1.9	○	1.4
比較例1	37	△	○	3.1	△	1.2
比較例2	104	×	△	7.0	×	1.0

フロントページの続き

(72)発明者 青山 茂夫  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内